

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8872

(P2005-8872A)

(43) 公開日 平成17年1月13日 (2005.1.13)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 11/06

C09K 11/06

H01L 33/00

F I

C09K 11/06

C09K 11/06

H01L 33/00

J
N

テーマコード (参考)

4H001

5F041

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2004-152324 (P2004-152324)
 (22) 出願日 平成16年5月21日 (2004.5.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-144388 (P2003-144388)
 (32) 優先日 平成15年5月22日 (2003.5.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目3番8号
 (74) 代理人 100118201
 弁理士 千田 武
 (74) 代理人 100104880
 弁理士 古部 次郎
 (72) 発明者 村山 徹郎
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 (72) 発明者 矢部 晃子
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内

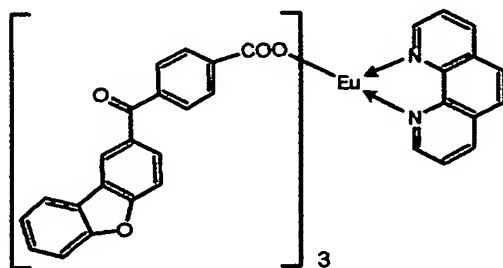
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置及び蛍光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性に優れた希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体を用いた発光装置を提供すること。

【解決手段】 半導体発光素子と、芳香族環を有し、 pK_a 値が7以下のプレンステッド酸のイオンを配位子とし、半導体発光素子の光により発光する希土類元素イオン錯体蛍光体を含有する蛍光体とを備える発光装置。該蛍光体として、例えば下式の1, 10-フェナントロリン (Phen) 等のルイス塩基を補助配位子とするユーロピウム錯体 ($Eu(p\text{-DBFBA})_3\text{Phen}$ 等) を含有する蛍光体が挙げられる。

 $Eu(p\text{-DBFBA})_3\text{Phen}$

【選択図】 なし

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

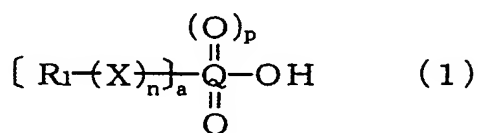
近紫外光から可視光領域迄の光を発光する半導体発光素子と、

芳香族環を有し、 pK_a 値が7以下のブレンステッド酸のイオンを配位子とし、前記半導体発光素子の光により発光する希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体と、
を備えることを特徴とする発光装置。

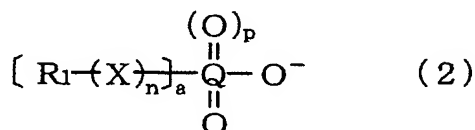
【請求項2】

前記配位子として、下記一般式(1)で表される芳香族環を有するブレンステッド酸から誘導される、下記一般式(2)で表されるブレンステッド酸イオンを用いることを特徴とする請求項1記載の発光装置。

【化1】



【化2】



(一般式(1)及び一般式(2)中、 R_1 は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X は、2価の連結基であり、 Q は、炭素、硫黄又は磷原子であり、 a は、1又は2であり、 n は、0又は1であり、 p は、0又は1である。)

【請求項3】

前記希土類元素イオン錯体を形成する希土類元素イオンに用いる希土類元素は、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム及びツリウムからなる群から選ばれる元素であることを特徴とする請求項1又は2記載の発光装置。

【請求項4】

前記希土類元素イオン錯体を形成する希土類元素イオンに用いる希土類元素が、ユーロピウム又はテルビウムであることを特徴とする請求項3記載の発光装置。

【請求項5】

前記配位子は、前記ブレンステッド酸のイオンの母体化合物の三重項エネルギーが、希土類元素イオンの発光に関する励起状態エネルギーレベルより高いものであることを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項記載の発光装置。

【請求項6】

前記蛍光体が、下記一般式(5)で表される希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体であることを特徴とする請求項1乃至5いずれか1項記載の発光装置。



(一般式(5)中、 A は、互いに異なってもよい前記一般式(2)で表されるブレンステッド酸イオンであり、 L は、希土類元素イオンであり、 D は、ルイス塩基からなる補助配位子であり、 r は、0、1又は2である。)

【請求項7】

前記蛍光体が、芳香族ケトンを含む基を有する前記ブレンステッド酸のイオンを配位子とする希土類元素イオン錯体を含有することを特徴とする請求項1乃至6いずれか1項記載の発光装置。

【請求項8】

(3)

前記蛍光体が、三環式芳香族炭化水素及び／又は三環式芳香族複素環を含む基を有する前記プレnstテッド酸のイオンを配位子とする希土類元素イオン錯体を含有することを特徴とする請求項1乃至7いずれか1項記載の発光装置。

【請求項9】

前記蛍光体は、前記希土類元素イオン錯体を混合又は分散した樹脂組成物であることを特徴とする請求項1乃至8いずれか1項記載の発光装置。

【請求項10】

前記プレnstテッド酸のイオンが、カルボン酸イオン又はスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項1乃至9いずれか1項記載の発光装置。

【請求項11】

前記半導体発光素子は、360nmから470nmの範囲にピーク波長を有する光を発光するレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求項1乃至10いずれか1項記載の発光装置。

【請求項12】

前記半導体発光素子の光により発光する希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体と共に、前記半導体発光素子の光により発光する、その他の蛍光体を備えることを特徴とする請求項1乃至11いずれか1項記載の発光装置。

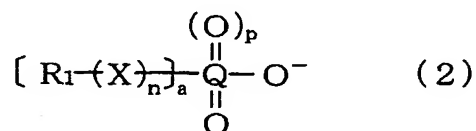
【請求項13】

請求項1乃至12のいずれか1項に記載の発光装置が、照明装置であることを特徴とする発光装置。

【請求項14】

配位子として、下記一般式(2)で表されるプレnstテッド酸イオンを有する希土類元素イオン錯体を含有することを特徴とする蛍光体。

【化3】



(一般式(2)中、 R_1 は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X は、2価の連結基であり、 Q は、炭素、硫黄又は磷原子であり、 a は、1又は2であり、 n は、0又は1であり、 p は、0又は1である。)

【請求項15】

前記希土類元素イオン錯体は、補助配位子としてルイス塩基を有することを特徴とする請求項14記載の蛍光体。

【請求項16】

前記プレnstテッド酸イオンがカルボン酸イオンであることを特徴とする請求項14又は15記載の蛍光体。

【請求項17】

前記希土類元素イオン錯体が、ユーロピウム錯体であることを特徴とする請求項14乃至16いずれか1項記載の蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光装置及び蛍光体に関し、より詳しくは、半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせた発光装置及びこれらに使用される蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、放電ランプや半導体発光素子の光を蛍光体で色変換させた発光装置が照明等に使

(4)

用されている。これらの発光装置は、青、赤及び緑色光を混合し、白色その他の様々な色の光を、広い色再現範囲で、むらなくかつ演色性良く発光させるために多くの検討がなされている。なかでも、発光ダイオード（LED）や半導体レーザー（LD）等の半導体発光素子を用いた発光装置は、発光効率が高く、水銀を使用しない等の環境対策面の利点もあり、LEDやLDと蛍光体を組み合わせた発光装置の開発が盛んに行われている。

【0003】

特に、LEDやLDと、 β -ジケトンアニオンを配位子とするユーロピウム（Eu）錯体からなる有機蛍光体とを組み合わせた発光装置は、 $Y_2O_3:Eu$ 等の無機蛍光体を使用する蛍光灯と比べて、近紫外光から可視光の光を効率よく吸収し、高輝度な発光を得ることができる装置として報告されている（特許文献1及び特許文献2参照）。

【0004】

【参考特許文献】特開平10-12925号公報

【参考特許文献】特表2000-509912号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2において報告されているような、 β -ジケトンアニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる有機蛍光体は、光劣化しやすい性能を示し、発光能力が急速に低下して長期間使用することが困難であることから、耐久性を改善する必要性が生じている。

【0006】

従って、本発明は、このような有機アニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる有機蛍光体を使用して、発光装置を開発する際に浮き彫りになった問題を解決すべくなされたものである。

即ち、本発明の目的は、耐久性に優れた希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体、特に、Eu錯体を含有する赤色蛍光体を用いて、高強度の発光を発生する発光装置を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、高強度の発光を発生する発光装置に使用する蛍光体を提供することにある。

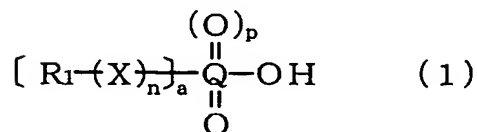
【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで、本発明者らは、光劣化しにくい耐久性に優れた配位子につき鋭意検討し、 β -ジケトンアニオンを配位子とするEu錯体からなる赤色蛍光体の光劣化しやすい原因を調べたところ、配位子の β -ジケトンが解離しやすいことが一つの要因であることが明らかとなった。即ち、 β -ジケトンより強い酸である下記一般式（1）で表される芳香環を有するプレンステッド酸から誘導されるプレンステッド酸アニオンが、 β -ジケトンアニオンよりユーロピウムイオン等の希土類元素イオンとの間で安定な錯体を形成し光劣化しにくいこと、且つ、半導体発光素子の光により発光することを見出し、本発明に到達した。

【0008】

【化1】



【0009】

（一般式（1）中、 R_1 は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X は、2価の連結基であり、 Q は、炭素、硫黄又は磷原子であり、 a は、1又は2であり、 n は、0又は1であり、 p は、0又は1である。）

(5)

【0010】

ここで、 β -ジケトンアニオンは、 β -ジケトンから水素イオン（プロトン）が解離したイオンであり、 β -ジケトンもブレンステッド酸の1種に相当する。しかし、代表的な β -ジケトンであるアセチルアセトンの酸強度の指標であるpKa値は9.3（岩波講座 現代化学9 大木道則、田中元治編 酸塩基と酸化還元 34頁（1979年） 岩波書店発行）、ジベンゾイルメタンは8.59（日本化学会編 改定5版 化学便覧 基礎編Ⅱ 342頁（2004年） 丸善発行）と報告されており、いずれも弱い酸である。錯体が安定するためには希土類元素イオンと配位子イオンとのイオン結合が強いほど望ましいと考えられ、より強い酸が望ましいと考え、鋭意検討した結果、 β -ジケトンより強い酸であるpKa値が7以下のブレンステッド酸のうち、一般式（1）で表される芳香族環を有するブレンステッド酸が光劣化に強く課題を解決することを見出した。

【0011】

尚、プロトンを解離するブレンステッド酸の酸の強さは、水溶液中でプロトンを解離したときの平衡定数の対数の逆数であるpKaで表される。pKaに関しては、上記の「酸塩基と酸化還元」27頁、「改訂5版 化学便覧 基礎編Ⅱ」331頁等、多くの教科書や解説書、事典等で説明されている。代表的なブレンステッド酸のpKa値に関してはこれらの本の中に記載されている。

【0012】

また、芳香族環を有するブレンステッド酸の中には水に難溶な酸も多いが、この場合は、水とエタノール等の有機溶媒との混合溶媒、あるいは、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド等の非水溶媒中でのpKa値を、水溶液中でのpKa値がわかっているブレンステッド酸と比較して水溶液中での酸の強さを相対的に判断することが出来る。

【0013】

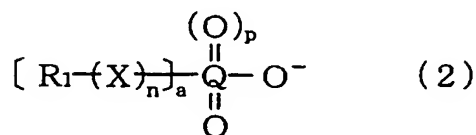
かくして、本発明が適用される発光装置は、pKa値が7以下の芳香族環を有するブレンステッド酸のイオンを配位子とする希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体を使用している。即ち、本発明が適用される発光装置は、近紫外光から可視光領域迄の光を発光する半導体発光素子と、芳香族環を有し、pKa値が7以下のブレンステッド酸のイオンを配位子とし、この半導体発光素子の光により発光する希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体と、を備えることを特徴とするものである。

【0014】

本発明が適用される発光装置において、半導体発光素子は、360nmから470nmの範囲にピーク波長を有する光を発光するレーザダイオード又は発光ダイオードであることが好ましい。また、蛍光体に含有される希土類元素イオン錯体中の配位子は、ブレンステッド酸のイオンの母体化合物の三重項エネルギーが、ユーロピウムイオンの励起状態エネルギーレベルより高いものであることを特徴とすれば、半導体発光素子の光により蛍光体が効率良く発光する発光装置が得られる。そして、蛍光体は、配位子として、下記一般式（2）で表されるブレンステッド酸イオンを有する希土類元素イオン錯体を含有することが好ましい。

【0015】

【化2】



【0016】

（一般式（2）中、 R_1 は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X は、2価の連結基であり、 Q は、炭素、硫黄又は磷原子であり、 a は、1又は2であり、 n は、0又は1であり、 p は、0又は1である。）

(6)

【0017】

このような蛍光体の中でも、芳香族ケトンを含む基を有するプレnstテッド酸イオンを配位子とする希土類元素イオン錯体を含有することが好ましい。また、蛍光体は、通常、ルイス塩基を補助配位子とする希土類元素イオン錯体を含有することが輝度向上の点で好ましい。この蛍光体は、希土類元素イオン錯体を混合又は分散させた樹脂組成物であることが好ましい。

【0018】

さらに、本発明が適用される発光装置は、希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体に加えて、半導体発光素子の光により発光するその他の蛍光体、例えば、希土類元素イオン錯体が赤色に発光する場合は、半導体発光素子の光により発光する青色蛍光体及び緑色蛍光体をさらに備えることにより、自然光に近い色の再現性を有する白色光を発光させることが可能となり、本発明が適用される発光装置を備える照明装置を提供することができる。

【0019】

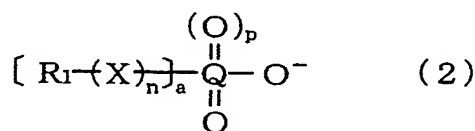
また、半導体発光素子が青色発光素子の場合、例えば、本発明の希土類元素イオン錯体が赤色に発光すれば、緑色蛍光体との組合せにより、黄色蛍光体のみの疑似白色光に比べ演色性に優れた白色光を発光させることが可能となる。

【0020】

一方、本発明は、配位子として、下記一般式(2)で表されるプレnstテッド酸イオンを有する希土類元素イオン錯体を含有することを特徴とする蛍光体として把握することができる。

【0021】

【化3】



【0022】

(一般式(2)中、 R_1 は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X は、2価の連結基であり、 Q は、炭素、硫黄又は磷原子であり、 a は、1又は2であり、 n は、0又は1であり、 p は、0又は1である。)

【0023】

また、希土類元素イオン錯体は、補助配位子としてルイス塩基を有することが好ましい。

更に、プレnstテッド酸イオンは、カルボン酸又はスルホン酸であることが好ましく、希土類元素イオン錯体は、ユーロピウム錯体又はテルビウム錯体であることが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

かくして本発明によれば、耐久性に優れた希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体を用いて、高強度の発光を発生する発光装置が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の発明の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

図1は、本実施の形態における発光装置を説明するための図である。図1に示された発光装置10は、ブラケット18と、ブラケット18に取り付けられたマウントリード13及びインナーリード14と、ブラケット18の下部に取り付けられ、マウントリード13及びインナーリード14と導通する電気接点19と、マウントリード13上部の力

(7)

ップ内に収納された半導体発光素子11と、バインダー樹脂中に蛍光体が混合分散され半導体発光素子11を覆うように設けられた蛍光体層12と、インナーリード14と半導体素子11とを導通する導電性ワイヤ15と、半導体素子11とマウントリード13とを導通する導電性ワイヤ16と、ブラケット18の上部にエポキシ樹脂等によりドーム型に形成され、これらの半導体発光素子11、蛍光体層12、マウントリード13、インナーリード14、導電性ワイヤ15及び導電性ワイヤ16を封止する封止樹脂部17と、を有する。

【0026】

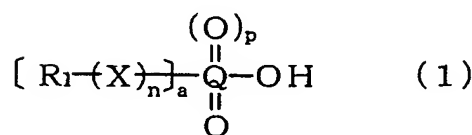
半導体発光素子11は、近紫外光から可視光領域迄の光を発光し、この光を蛍光体層12に含まれた蛍光体が吸収し、より長波長の可視光を発光する。半導体発光素子11としては、発光スペクトルのピーク波長が360nmから470nmの範囲にあるレーザダイオード(LD)又は発光ダイオード(LED)等が用いられる。このようなレーザダイオード(LD)又は発光ダイオード(LED)としては、特に限定されないが、例えば、380nmから470nm、より好ましくは、400nmより長波長の可視光域にピーク波長を有するLD、LEDが好ましい。ピーク波長が過度に短波長側にある半導体発光素子は、錯体及び樹脂等の有機化合物が光劣化しやすい傾向があるので好ましくない。又、ピーク波長が過度に長波長側にある場合は、希土類元素イオン錯体の配位子の三重項エネルギーレベルが低くなり、発光可能な配位子の選択の幅が狭くなるので好ましくない。

【0027】

蛍光体層12に含まれる蛍光体は、配位子として、pKa値が7以下の芳香族環を有するプレンステッド酸のイオンを有する希土類元素イオン錯体を含有している。中でも、下記一般式(1)で表される芳香族環を有するプレンステッド酸から誘導される、下記一般式(2)で表されるプレンステッド酸イオンを配位子とすることが好ましい。

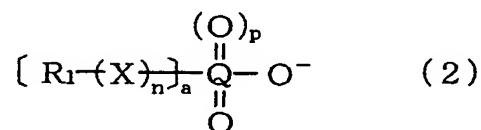
【0028】

【化4】



【0029】

【化5】



【0030】

(一般式(1)及び一般式(2)中、R₁は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、Xは、2価の連結基であり、Qは、炭素、硫黄又は磷原子であり、aは、1又は2であり、nは、0又は1であり、pは、0又は1である。)

【0031】

尚、一般式(1)で表されるプレンステッド酸は、OH基からプロトン(H⁺)が解離して、一般式(2)で表されるプレンステッド酸イオンとなる。

pKa値が7以下の芳香族環を有するプレンステッド酸の代表例は、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスフィン酸である。一般式(1)において、Qが炭素原子の場合、a=1、p=0となり、カルボン酸となる。Qが硫黄原子の場合はa=1となり、p=0のときがスルフィン酸、p=1のときがスルホン酸である。Qが磷原子のときは、a=2、p=0のホスフィン酸となる。

(8)

これらのうち、カルボン酸とスルホン酸が合成の自由度や安定性の面から好ましい。カルボン酸は発光強度の大きな錯体が得られやすく、スルホン酸は励起波長が長波長化した錯体が得られやすい特長を有している。

【0032】

また、一般式(2)で表される配位子は、芳香族環を少なくとも1つ含み、 π 電子を8個以上有し、 π 電子共役系を構成するプレnstテッド酸イオンを配位子として用いることが、吸収波長域の点から好ましい。また、芳香族環の個数は、プレnstテッド酸イオンの母体化合物の三重項エネルギーが希土類元素イオン励起状態エネルギーレベルよりも高いものであれば特に制限されない。ユーロピウムイオン錯体やテルビウムイオン錯体の場合は、通常、3環式以下の芳香族又は芳香族複素環を用いることが好ましい。縮合芳香族環の個数が4環以上の場合は、例えば、芳香族環を4環有するピレン等の化合物は、半導体発光素子11からの光を吸収して励起された三重項エネルギーが低くなり、希土類元素イオン錯体が発光しなくなるおそれがある。

【0033】

一般式(2)中の R_1 は、置換基を有することがある3環式以下の芳香族炭化水素環、又は複素芳香族環から誘導される1価の基であることが好ましい。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン、ナフタリン、インデン、ビフェニル、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、テトラリン、インダン、インデン等の芳香族単環式炭化水素又は芳香族縮合多環式炭化水素；ベンゾキノ、ナフトキノ、アントラキノ等の芳香族炭化水素から誘導される化合物等が挙げられる。複素芳香族環としては、フラン、ピロール、チオフェン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピリジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、クマリン、ベンゾピラン、カルバゾール、キサンテン、キノリン、トリアジン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、クロマン、ピラゾリン、ピラゾロン、フラボン等の芳香族単環式複素環又は芳香族縮合多環式複素環等が挙げられる。

【0034】

また、 R_1 が有することがある置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル等のフルオロアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；エチニル基；フェニルエチニル、ピリジルエチニル、チエニルエチニル等のアリールエチニル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェネチル等のアラルキル基；フェノキシ、ナフトキシ、ビフェニルオキシ等のアリールオキシ基；ヒドロキシル基；アリル基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、トルオイル、ビフェニルカルボニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル基等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～炭素数4のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アラルキル基、エチニル基、ハロゲン基が好ましい。尚、 R_1 は、これらの置換基に限定するものではない。また、これらの置換基はさらに置換基を有することがある。

【0035】

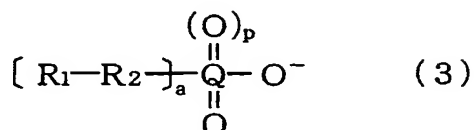
次に、一般式(2)で表されるプレnstテッド酸イオンは、2価の連結基であるXを有さない場合($n=0$)と有する場合($n=1$)とに分けらる。更に、2価の連結基であるXを有する場合($n=1$)、Xは、カルボニル基を有する場合及び有さない場合の2種類の形態に分けられる。このため一般式(2)表されるプレnstテッド酸イオンは、さらに、カルボニル基を有さない下記一般式(3)とカルボニル基を有する一般式(4)とで表

(9)

される。希土類元素イオン錯体は、これらのプレnstेटド酸イオンを配位子とする錯体構造のいずれもが使用することができる。

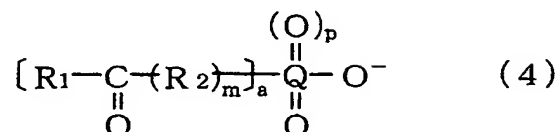
【0036】

【化6】



【0037】

【化7】



【0038】

一般式(3)及び一般式(4)中、 R_2 は、2価の連結基となるものであればよいが、例えば、アルキレン基、環集合炭化水素から誘導される2価の連結基、脂肪族環、芳香族環、複素環から誘導される2価の連結基等が挙げられる。また、一般式(4)中、 m は、0又は1である。 R_2 の、アルキレン基としては、メチレン、エチレン等が挙げられる。環集合炭化水素としては、ビフェニル、ターフェニル、ビナフチル、シクロヘキシルベンゼン、フェニルナフタレン等が挙げられる。脂肪族環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン、ビスシクロヘキシル等が挙げられる。芳香族環としては、前述した芳香族環の具体例と同様な化合物が挙げられる。複素環としては、前述した芳香族複素環の他に、ピラゾリン、ピペラジン、イミダゾリジン、モルホリン等の脂肪族複素環が挙げられる。その他、 $(-SCH_2-)$ 等のチオアルキレン； $(-OCH_2-)$ 、 $(-OCH_2CH_2-)$ 等のオキシアルキレン；ビニレン $(-C=C-)$ 等が挙げられる。尚、 R_2 は、これらの2価の置換基に限定するものではないが、芳香族環等の共役系を形成する基が好ましく、特に、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。また、これらの2価の置換基はさらに置換基を有することがある。

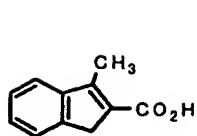
【0039】

一般式(1)で表されるプレnstेटド酸の中、 Q が炭素原子であり、 p が1の場合、即ち、カルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸の具体例を以下に例示する。尚、本実施の形態において使用するカルボン酸は、これらに限定されるものではない。一般式(1)において n が0の場合の化合物は、以下のカルボン酸(1~10)が挙げられる。

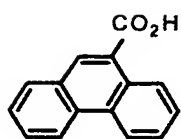
【0040】

(10)

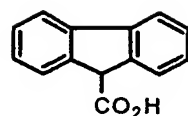
【化8】



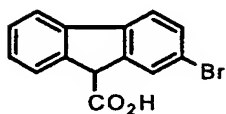
1



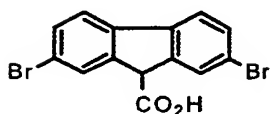
2



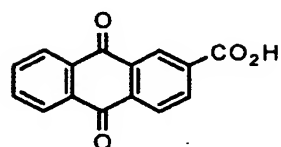
3



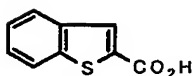
4



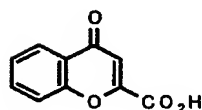
5



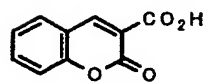
6



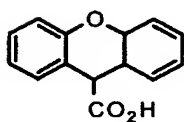
7



8



9



10

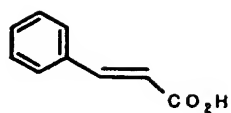
【0041】

次に、一般式(1)においてnが1であり、XがR₂である場合(一般式(3))の化合物は、以下のカルボン酸(11~15及び(A-1)~(A-3))が挙げられる。

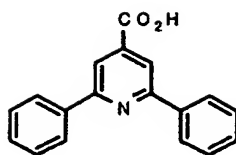
【0042】

(11)

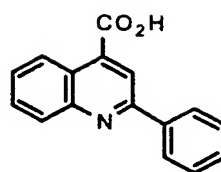
【化9】



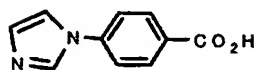
11



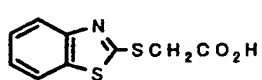
12



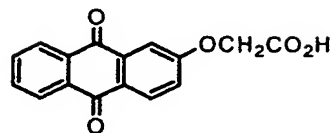
13



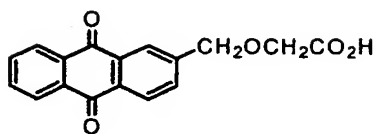
14



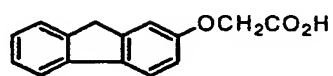
15



A-1



A-2



A-3

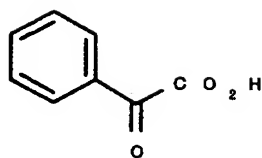
【0043】

次に、一般式(4)において、mが0の場合の化合物は、以下のカルボン酸(16及び17並びに(B-1)～(B-5))が挙げられる。

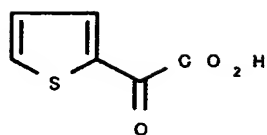
【0044】

(12)

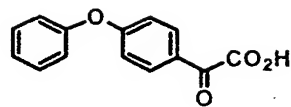
【化10】



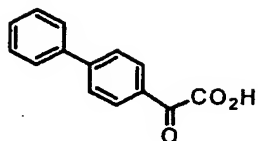
16



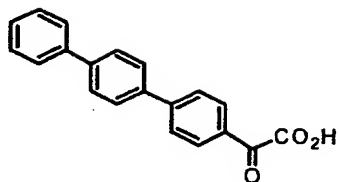
17



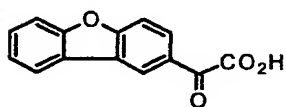
B-1



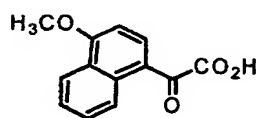
B-2



B-3



B-4



B-5

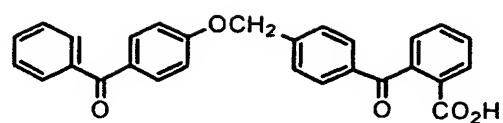
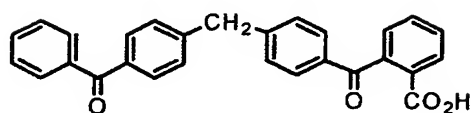
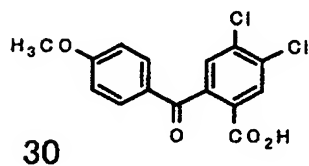
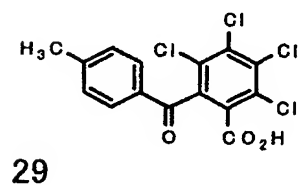
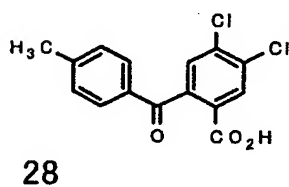
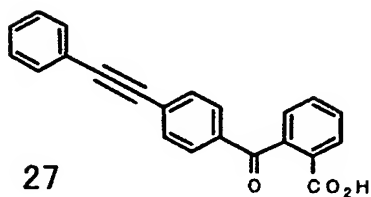
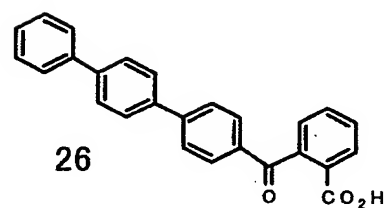
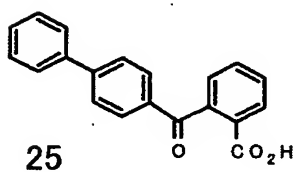
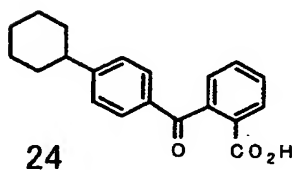
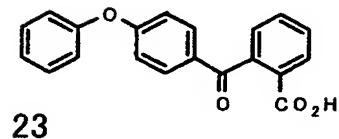
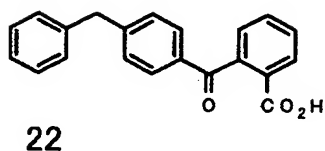
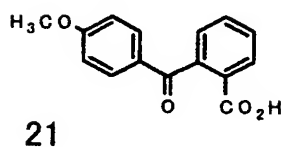
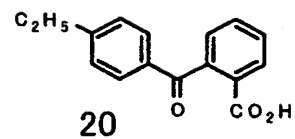
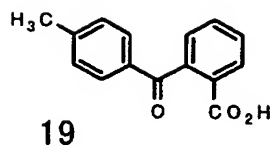
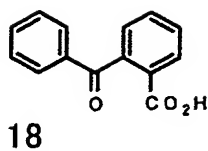
【0045】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェニル基、 R_2 がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(18~30、(C-1)及び(C-2))が挙げられる。

【0046】

(13)

【化11】



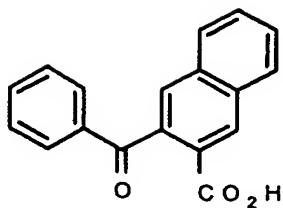
【0047】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェニル基、 R_2 がナフチレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(31~34)が挙げられる。

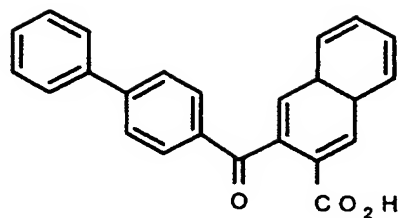
【0048】

(14)

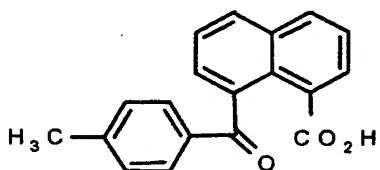
【化12】



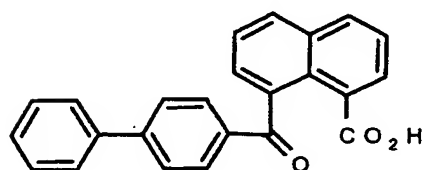
31



32



33



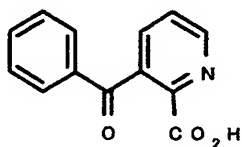
34

【0049】

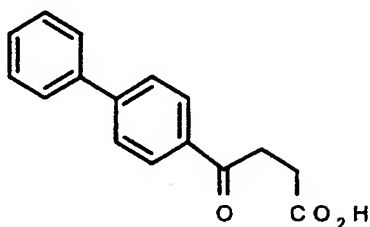
一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェニル基、 R_2 がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(35~37及び(D-1)~(D-3))が挙げられる。

【0050】

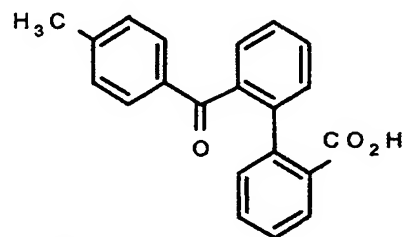
【化13】



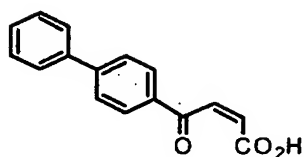
35



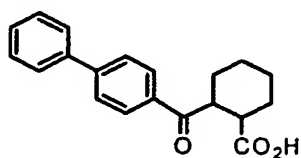
36



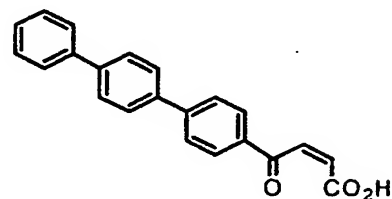
37



D-1



D-2



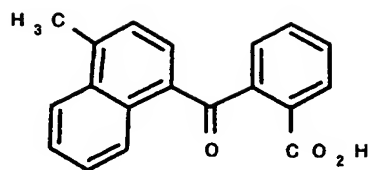
D-3

【0051】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がナフチル基、 R_2 が芳香族炭化水素環の場合の化合物は、以下のカルボン酸(38~41、(E-1)及び(E-2))が挙げられる。

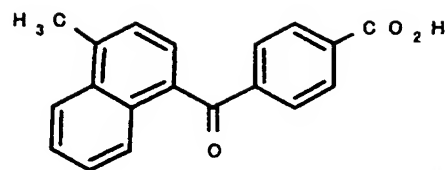
【0052】

【化14】

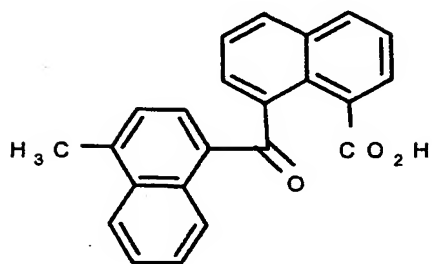


38

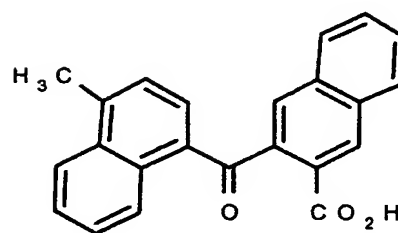
(15)



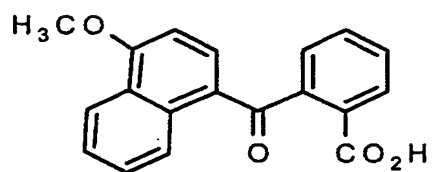
39



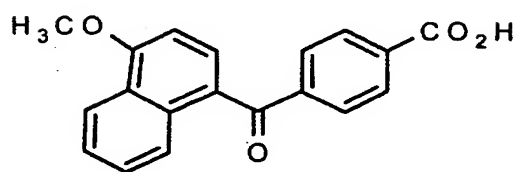
40



41



E-1



E-2

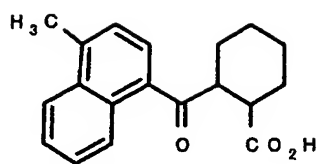
【0053】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がナフチル基、 R_2 がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(42~44及び(F-1))が挙げられる。

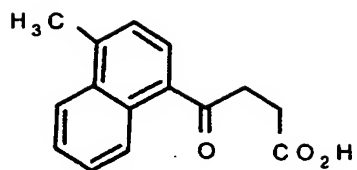
【0054】

(16)

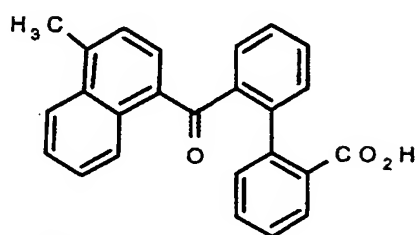
【化15】



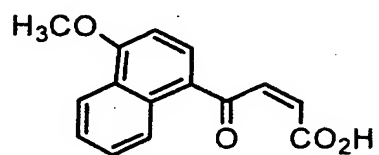
42



43



44



F-1

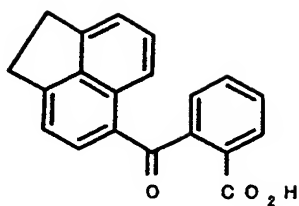
【0055】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がアセナフチル基、 R_2 がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸(45~48及び(G-1))が挙げられる。

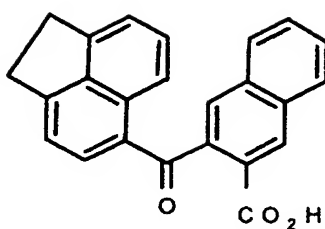
【0056】

(17)

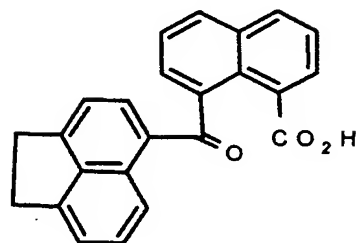
【化16】



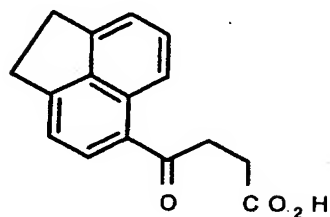
45



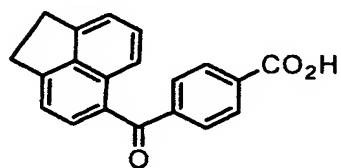
46



47



48



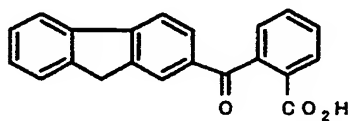
G-1

【0057】

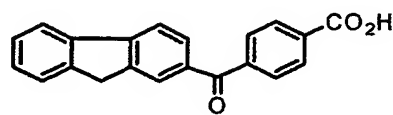
一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフルオレニル基、 R_2 がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(50～55及び(H-1)～(H-9))が挙げられる。

【0058】

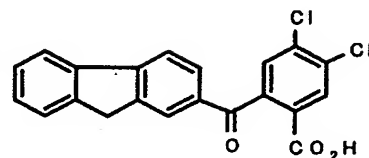
【化17】



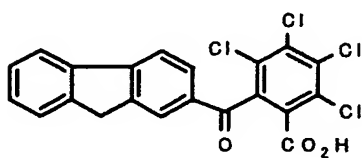
50



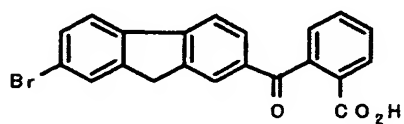
51



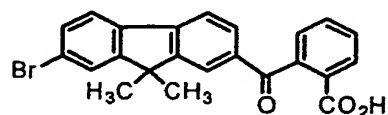
52



53



54

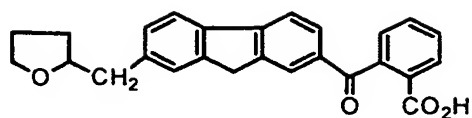


55

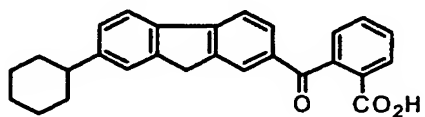
【0059】

(18)

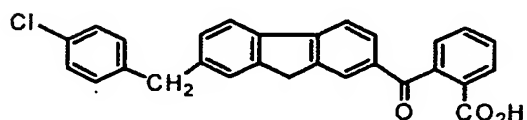
【化18】



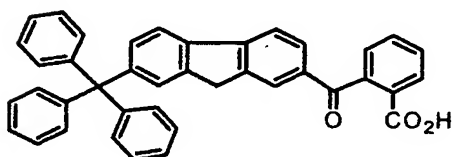
H-1



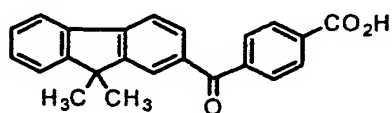
H-3



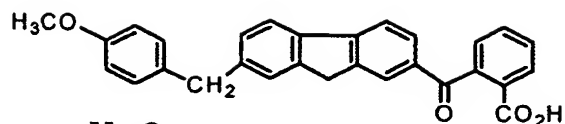
H-5



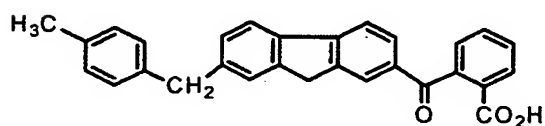
H-7



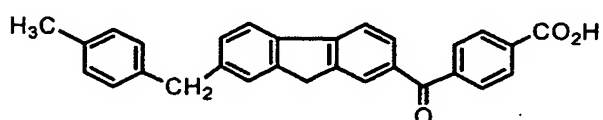
H-9



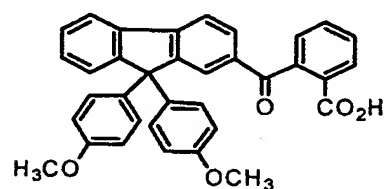
H-2



H-4



H-6



H-8

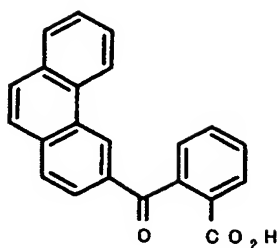
【0060】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェナントレン基、 R_2 がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸(56~59)が挙げられる。

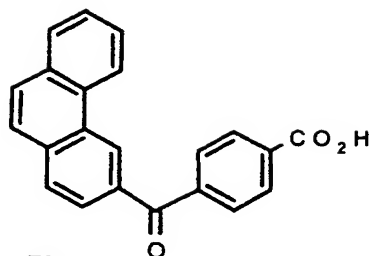
【0061】

(19)

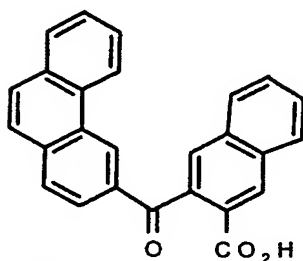
【化19】



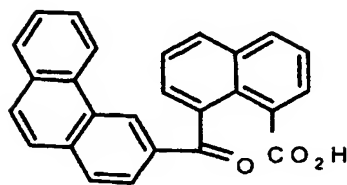
56



57



58



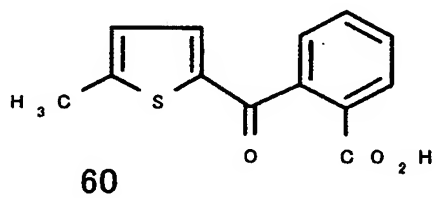
59

【0062】

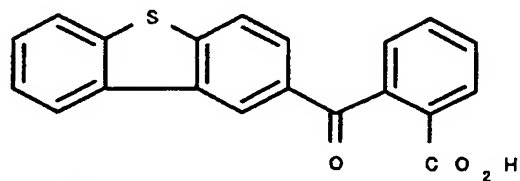
一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 が複素環基、 R_2 がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(60及び61並びに(I-1)～(I-21))が挙げられる。

【0063】

【化20】



60

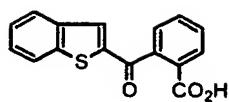


61

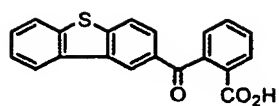
【0064】

(20)

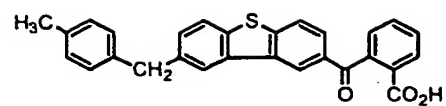
【化21】



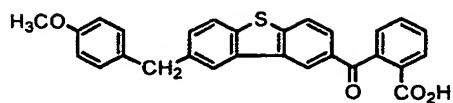
I-1



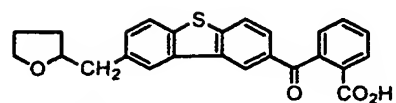
I-2



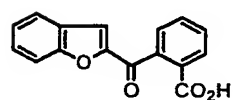
I-3



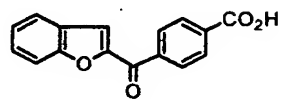
I-4



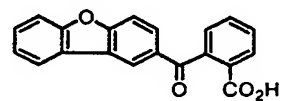
I-5



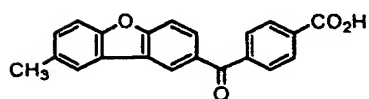
I-6



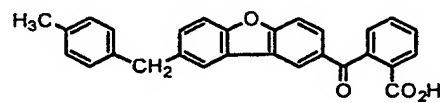
I-7



I-8



I-9

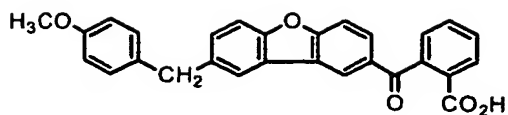


I-10

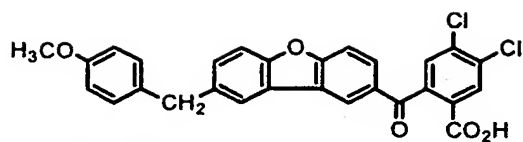
【0065】

(21)

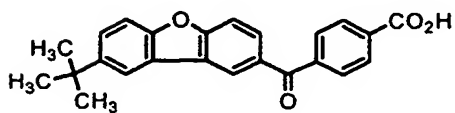
【化22】



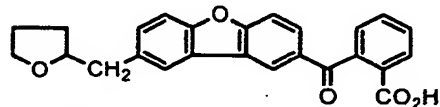
I-11



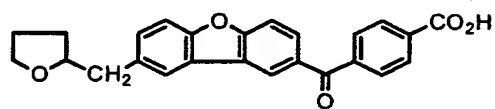
I-12



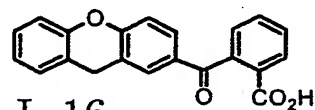
I-13



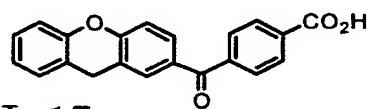
I-14



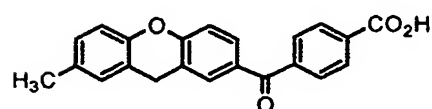
I-15



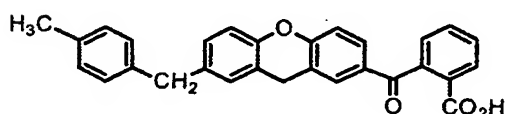
I-16



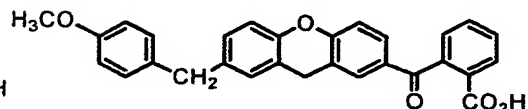
I-17



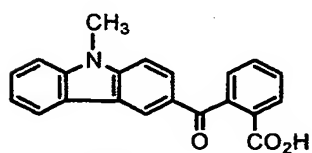
I-18



I-19



I-20



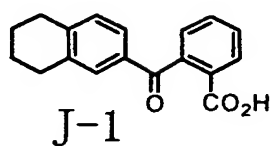
I-21

【0066】

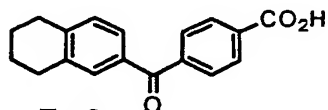
一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がその他の基、 R_2 がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸((J-1)~(J-4))が挙げられる。

【0067】

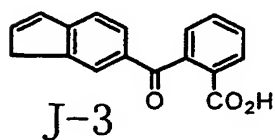
【化23】



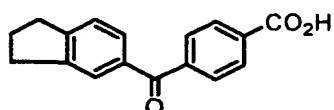
J-1



J-2



J-3



J-4

【0068】

(22)

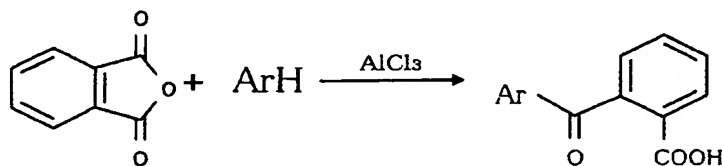
カルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸は、公知の合成方法により合成することが出来る。合成法については、例えば、新実験化学講座第14巻「有機化合物の合成と反応(ⅠⅠ)」第921頁(1977)日本化学会編、又は、第4版実験化学講座第22巻「有機合成ⅠⅤ」第1頁(1992)日本化学会編等に記載されている。代表的な合成法としては、対応する第1アルコールやアルデヒドの酸化反応、エステルやニトリルの加水分解反応、酸無水物によるフリーデル・クラフツ反応等が挙げられる。

【0069】

特に、無水フタル酸、ナフタル酸無水物、無水こはく酸、ジフェン酸無水物、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ピリダジジカルボン酸無水物等のジカルボン酸の環状無水物を用いたフリーデル・クラフツ反応では、分子内にカルボニル基を有するカルボン酸が合成できる。例えば、芳香族炭化水素又は芳香族複素環と無水フタル酸とを用いたフリーデル・クラフツ反応によれば、下記反応式に示すように、ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸が容易に合成できる。ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸は、パラ位置換体 비해輝度が高い錯体を得られやすいことから好ましい。

【0070】

【化24】

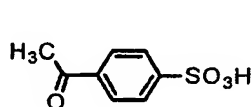


【0071】

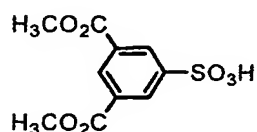
一般式(1)で表されるブレンステッド酸のうち、Qが硫黄原子、 $p=1$ の場合、即ち、スルホン酸イオンが誘導されるスルホン酸の具体例を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するスルホン酸は、これらに限定されるものではない。一般式(1)において、 n が0の場合の化合物は、以下のスルホン酸(K-1)～(K-6)が挙げられる。

【0072】

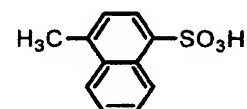
【化25】



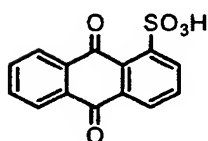
K-1



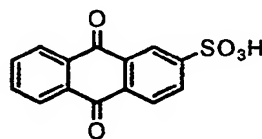
K-2



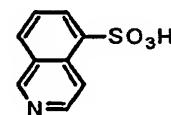
K-3



K-4



K-5



K-6

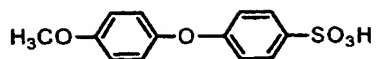
【0073】

次に、一般式(1)において、 n が1であり、Xが R_2 である場合(一般式(3))の化合物は、以下のスルホン酸(L-1)～(L-3)が挙げられる。

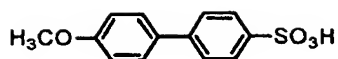
(23)

【0074】

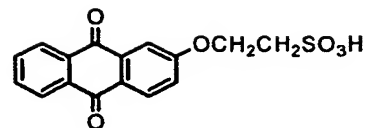
【化26】



L-1



L-2



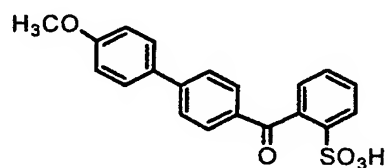
L-3

【0075】

次に、一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェニル基、 R_2 が芳香族炭化水素環の場合の化合物は、以下のスルホン酸(M-1)が挙げられる。

【0076】

【化27】



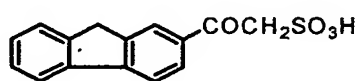
M-1

【0077】

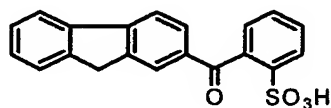
次に、一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフルオレニル基、 R_2 がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のスルホン酸(N-1)及び(N-2)が挙げられる。

【0078】

【化28】



N-1



N-2

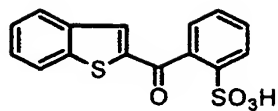
【0079】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 が複素環基、 R_2 がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のスルホン酸(O-1)～(O-6)が挙げられる。

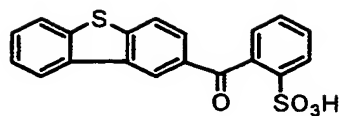
【0080】

(24)

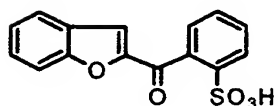
【化29】



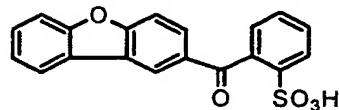
0-1



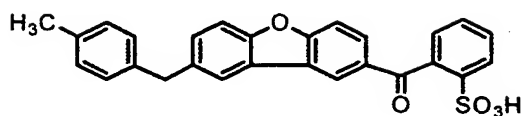
0-2



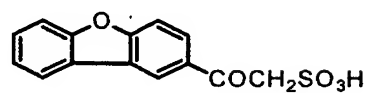
0-3



0-4



0-5



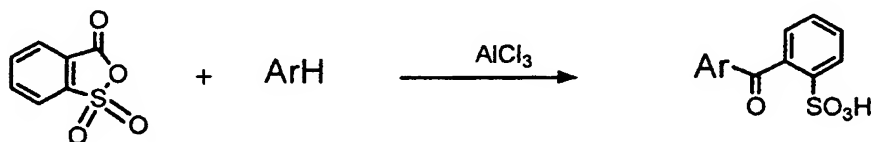
0-6

【0081】

スルホン酸の合成法に関しては、例えば、日本化学会編 新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応【111】1773頁(1978年) 丸善発行 等に記載されている。芳香族スルホン酸の代表的な合成方法は、発煙硫酸などによるスルホン化反応やクロルスルホン酸により合成される塩化スルホニルの加水分解法が挙げられる。この他に、次式に示すような2-スルホ安息香酸無水物によるフルーデル・クラフツ反応によってもスルホン酸が合成できる。

【0082】

【化30】



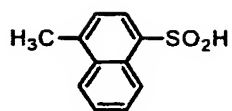
【0083】

一般式(1)で表されるプレnstेटド酸のうち、Qが硫黄原子、 $p=0$ の場合、即ち、スルフィン酸イオンが誘導されるスルフィン酸の具体例を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するスルフィン酸は、これらに限定されるものではない。一般式(1)において、 n が0の場合の化合物は、以下のスルフィン酸(P-1)～(P-6)が挙げられる。

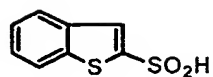
【0084】

(25)

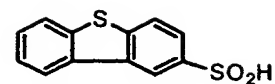
【化31】



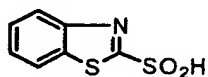
P-1



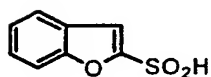
P-2



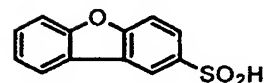
P-3



P-4



P-5



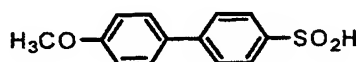
P-6

【0085】

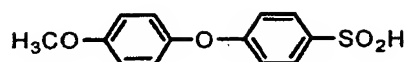
次に、一般式(1)において、 n が1であり、 X が R_2 である場合(一般式(3))の化合物は、以下のスルフィン酸(Q-1)～(Q-5)が挙げられる。

【0086】

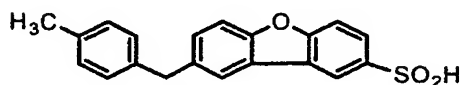
【化32】



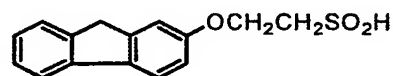
Q-1



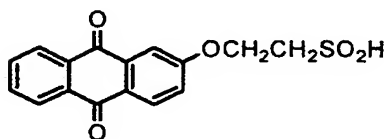
Q-2



Q-3



Q-4



Q-5

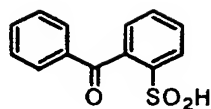
【0087】

一般式(4)において、 m が1の場合であって、 R_1 がフェニル基、 R_2 がフェニレン基の場合の化合物は、以下のスルフィン酸(R-1)及び(R-2)が挙げられる。

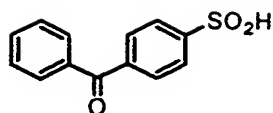
【0088】

(26)

【化33】



R-1



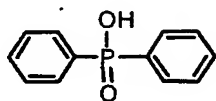
R-2

【0089】

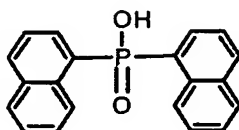
一般式(1)で表されるブレンステッド酸のうち、Qが磷原子、 $p=0$ の場合、即ち、ホスフィン酸イオンが誘導されるホスフィン酸の具体例を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するホスフィン酸は、これらに限定されるものではない。一般式(1)において、 n が0の場合の化合物は、以下のホスフィン酸(S-1)及び(S-2)が挙げられる。

【0090】

【化34】

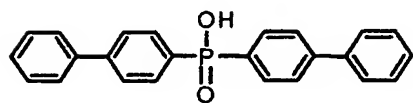


S-1



S-1

【化35】



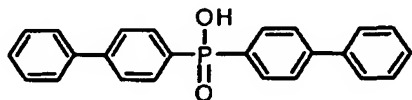
T-1

【0091】

次に、一般式(1)において、 n が1であり、Xが R_2 である場合(一般式(3))の化合物は、以下のホスフィン酸(T-1)が挙げられる。

【0092】

【化35】



T-1

【0093】

本実施の形態が適用される発光装置10は、前述したように、半導体発光素子11からの光を、特定の芳香族基を有するブレンステッド酸イオンを配位子とする希土類元素イオ

(27)

ン錯体を含有する蛍光体層12に含まれる蛍光体が吸収してより長波長の可視光を発光するものである。希土類元素イオン錯体の発光の機構は、発光体からの光を配位子が吸収し、その励起エネルギーが希土類元素イオンに移動して励起されて発光する機構が知られ、配位子の励起エネルギーレベルが低すぎる場合には、エネルギー移動が起きず発光しないことになる。この機構は、例えば、ユーロピウムの場合、図2を参照して説明される。

【0094】

即ち、図2に示すように、配位子が光を吸収すると励起一重項(S_1)状態になり、そこから励起三重項(T_1)状態に系間交差し、次に、 T_1 状態から希土類元素イオンの励起状態へエネルギー移動する。この場合、発光レベルの励起状態準位より高いエネルギーの移動が必要である。発光レベルより低いエネルギーの場合は、当然ながら発光は起こらない。エネルギー移動により励起された希土類イオンは、遷移確率の高い発光レベルから基底状態への遷移により発光する。ユーロピウムイオン(Eu^{3+})では、 $5D_0$ から $7F_2$ への遷移が主成分の赤色の発光が起きると考えられている。テルビウムイオン(Tb^{3+})では、発光レベル $5D_4$ からの緑色の発光が起きる。これら3価の希土類イオンの発光スペクトルに関しては、以下の文献に記載されている(足立吟也 編著、希土類の科学、154頁(1999年)化学同人)。また、エネルギー移動の機構における三重項状態のエネルギーの効果は、配位子分子の三重項エネルギー(T_1)と希土類元素イオン錯体の発光を測定しその関係を議論した研究において報告されている(例えば、Bulletin of The Chemical Society of Japan, Vol. 43, 1955-1962 (1970)等)。

【0095】

本実施の形態が適用される発光装置10においては、希土類元素イオン錯体の配位子として使用される芳香族環を有するプレnstテッド酸の T_1 準位は、希土類元素イオンの励起状態準位より高いエネルギーを持っていることが望ましい。種々のプレnstテッド酸を調べた結果、希土類元素イオン錯体が発光するための配位子としてのプレnstテッド酸イオンは、希土類元素イオンの励起状態エネルギーレベルより、少なくともプレnstテッド酸イオンの母体化合物の三重項エネルギーが大きな値を持つことが必要である。

【0096】

さらに、例えば、ユーロピウム錯体の配位子としてのクマリンカルボン酸から誘導されるイオンの場合、クマリンカルボン酸の三重項エネルギーは、 25.5 kJ/mol であり、その母体化合物であるクマリンの三重項エネルギーは、 25.8 kJ/mol であり、その差は 3 kJ/mol であるため、母体化合物の三重項エネルギーは、ユーロピウムイオンの励起状態エネルギーレベルよりも 3 kJ/mol 以上高いことが好ましい。

【0097】

Eu^{3+} イオンの $5D_1$ 準位は、 $19,100 \text{ cm}^{-1}$ (228.5 kJ/mol)と報告されており(Chemical Review, Vol. 82, 第541~552頁(1982))、これより低い三重項エネルギーのアントラセン(17.6 kJ/mol)やピレン(20.2 kJ/mol)のプレnstテッド酸イオンを配位子とするEu錯体は発光しないことが確認された。三重項エネルギーは、溶液の燐光スペクトルから測定できる。又、化合物の三重項エネルギーの値を集めたデータ集を参考することが出来る。データを集めた表は例えば、「光と化学の事典」第550~605頁(2002)(光と化学の事典編集委員会編、丸善)等が挙げられる。

【0098】

蛍光体層12に含まれる蛍光体に含有される希土類元素イオン錯体は、輝度の観点から、通常、一般式(5)で示される構造の、1個の希土類元素イオンに対して、2個のルイス塩基化合物を補助配位子として有する希土類元素イオン錯体を使用される。



(一般式(5)中、Aは、互いに異なってもよい前述した一般式(2)で表されるプレnstテッド酸イオンであり、Lは、希土類元素イオンであり、Dは、ルイス塩基からなる補助配位子であり、rは、0、1又は2である。)

(28)

【0099】

補助配位子として使用するルイス塩基化合物(D)は、特に限定されないが、通常、希土類元素イオンに配位可能な窒素原子又は酸素原子を有するルイス塩基化合物から選択される。それらの例としては、置換基を有することがあるアミン、アミノキシド、ホスフィンオキシド、スルホキシド等が挙げられる。補助配位子として使用される2個のルイス塩基化合物は、それぞれ異なる化合物でもよく、同一の化合物であってもよい。

【0100】

補助配位子として使用するルイス塩基化合物(D)の具体例としては、例えば、アミンとしては、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン等が挙げられる。アミノキシドとしては、ピリジン-N-オキシド、2, 2'-ビピリジン-N, N'-ジオキシド等の上記アミンのN-オキシドが挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。スルホキシドとしては、ジフェニルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド等が挙げられる。

【0101】

これらのルイス塩基化合物の中でも、ビピリジンやフェナントロリン等のように、分子内に配位する原子、例えば窒素原子等の2個存在する場合は、1つのルイス塩基化合物で2個の補助配位子と同様な働きをさせてもよい。尚、これらのルイス塩基化合物に置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリーロキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

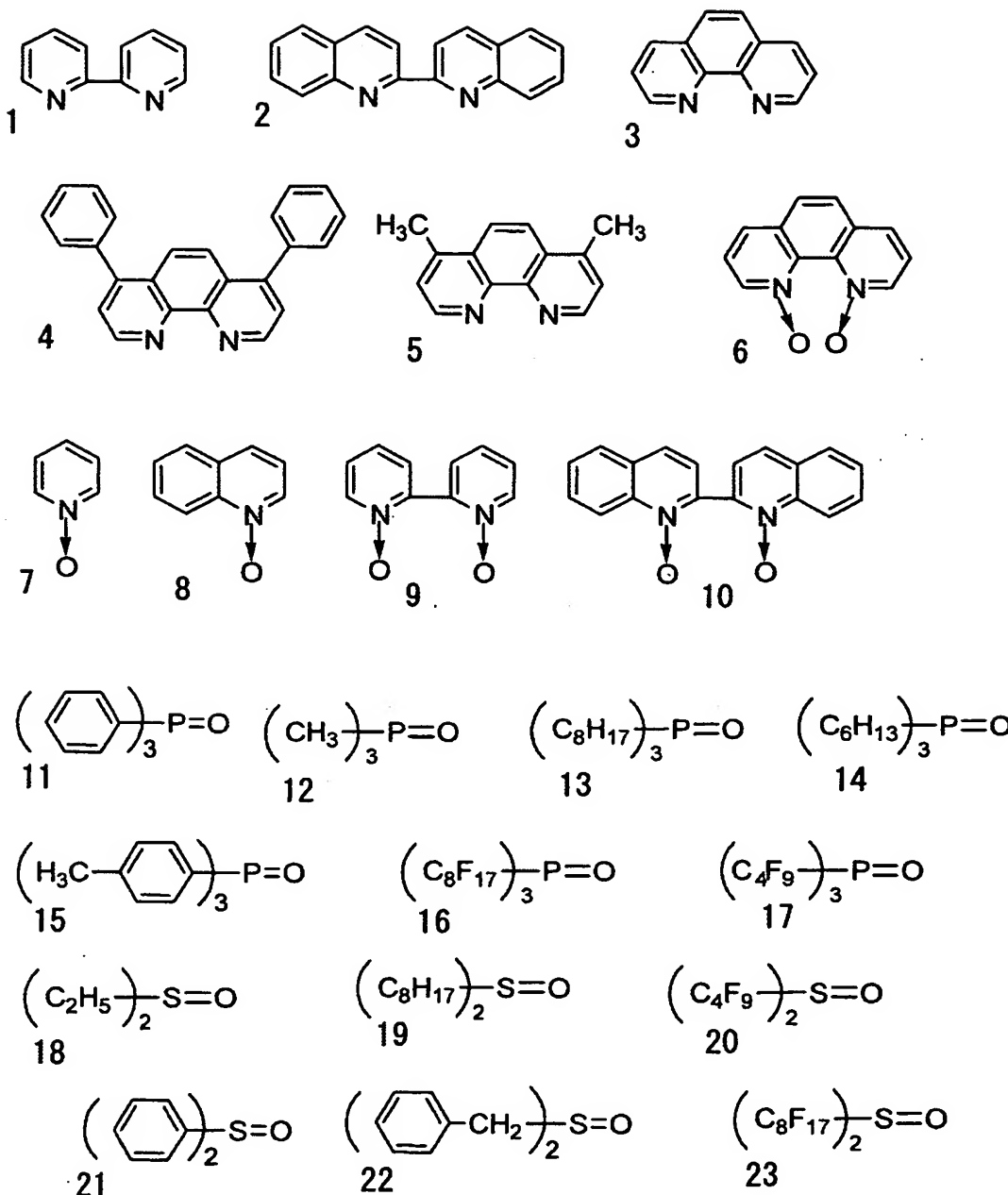
【0102】

補助配位子として使用するルイス塩基化合物(D)の具体例(1~23)を以下に例示する。尚、本実施の形態において使用するルイス塩基化合物は、これらに限定されるものではない。

【0103】

(29)

【化36】



【0104】

本実施の形態において使用する希土類元素イオン錯体を製造する際、原料のプレンステッド酸の種類によっては結晶化が困難であったり、補助配位子が取り込まれなかったりすることがあるため、置換基が異なる等の異なる種類のプレンステッド酸を混合して使用してもよい。

【0105】

混合するプレンステッド酸は芳香族環を有しないプレンステッド酸でも良いが、前述した一般式(1)で表される芳香族環を有するプレンステッド酸が好ましい。この際、カルボン酸同士、スルホン酸同士など同種のプレンステッド酸の混合でも、カルボン酸とスルホン酸との組み合わせなどの異種のプレンステッド酸の混合でも良い。

【0106】

本実施の形態において使用する希土類元素イオン錯体は、配位子となる前述したプレンステッド酸、補助配位子となるルイス塩基及び塩基を含む溶液に希土類元素塩化物等の溶

(30)

液を混合することにより容易に合成できる。

【0107】

配位子の溶液に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が用いられるが、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒も用いることができる。酸がアルコールに難溶な時はこれらの有機溶媒との混合系溶媒が用いられる。

【0108】

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリの他に、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ピペリジン等のアミン類が用いられる。希土類元素の塩を溶解する溶媒としては水の他に前記のアルコール類が用いられる。

【0109】

錯体は、上記の溶液を混合すると、通常はすぐに沈殿として析出する。析出した沈殿をろ過洗浄することにより錯体を得ることができるが、得られた錯体を再結晶すれば、純度の良い錯体を得られ、発光を阻害する不純物の除去や発光効率の高い結晶型の錯体を得ることができる。反応により析出する沈殿は、無定型のこともあり、又不純物を含むことが多く、発光効率を高めるためには精製工程は重要である。

【0110】

本実施の形態において使用する錯体を、固体状態のまま使用する場合の発光効率は、結晶型や結晶の成長状態により変化することが多く、最適な結晶型や結晶成長状態を得るための処理も重要である。処理方法としては前記の再結晶の他に、有機溶剤中で加熱処理したり、機械的な刺激、熱処理等、有機顔料や結晶において通常行われる結晶型変換処理方法を用いることができる。

【0111】

本実施の形態において使用する希土類元素イオン錯体は、希土類元素イオンにより種々の発光色の蛍光体となる。ユーロピウム (Eu) 錯体は赤色蛍光体を、テルビウム (Tb) 錯体は緑色蛍光体となる。その他に、青色はツリウム (Tm) 錯体、黄色から橙色蛍光体はホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、サマリウム (Sm)、ジスプロシウム (Dy) の各錯体により、赤色蛍光体はプラセオジム (Pr) 錯体により得られる。これらの錯体の配位子となるブレンステッド酸イオンは、希土類元素イオンの発光に関与する励起状態のエネルギーレベルより高い三重項エネルギーを持つ酸から選択される。

本実施の形態において使用する希土類元素イオン錯体の化合物は、通常、常温における状態が固体であって、半導体発光素子からの光により発光するものである。分子量は、通常、800～3500程度である。

【0112】

本実施の形態が適用される発光装置10において、蛍光体層12は、例えば、ユーロピウム錯体を含有する蛍光体を適当なバインダー樹脂中に溶解又は分散させて混合した樹脂組成物として調製し、半導体発光素子11からの光を吸収する位置に塗布その他の方法により配置される。また、LEDの一般的な形態である砲弾型形状の場合には、エポキシ樹脂等の封止樹脂中に蛍光体を混合することもできる。この場合は、蛍光体からの光はより拡散された光となる。

【0113】

希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体を、適当なバインダー樹脂中に溶解又は分散させて混合した樹脂組成物を調製するために使用される樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂、シリコ

(31)

ン樹脂等が挙げられる。

【0114】

本実施の形態が適用される発光装置10は、本実施の形態において例示する希土類元素イオン錯体に加えて、更に、その他の蛍光体、例えば、互いに異なる希土類元素イオン錯体を含有する蛍光体や無機蛍光体等を備える。具体的には、ユーロピウム錯体を含有する赤色蛍光体と共に、さらに、青色蛍光体と緑色蛍光体とを備え、これらを組み合わせることにより、白色光を発光することが出来る。青色蛍光体又は緑色蛍光体としては、公知の蛍光体を使用することが出来る。

【0115】

例えば、青色蛍光体としては、ナフタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、スチリル系、クマリン系、ピラゾリン系、トリアゾール系等の蛍光色素からなる有機蛍光体、あるいは、 $ZnS:Ag$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等の無機蛍光体が挙げられる。

【0116】

また、緑色蛍光体としては、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナフタル酸イミド系等の蛍光色素からなる有機蛍光体、あるいは、 $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:CuAl$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 Mn 等の無機蛍光体が挙げられる。

【0117】

また、このほかに青色蛍光体としてはツリウム錯体が、緑色蛍光体としてはテルビウム錯体等の有機蛍光体が挙げられる。これらの錯体の配位子としては、公知の配位子の他に、本実施の形態における錯体の配位子として使用される芳香族基を含むプレnstテッド酸イオンを用いることが出来る。

【0118】

白色光を発光させるには、赤色蛍光体と青色蛍光体及び緑色蛍光体の混合物を含む蛍光体樹脂層を、半導体発光素子11上に配置すればよい。この場合、赤色蛍光体は、青色蛍光体、緑色蛍光体とは必ずしも同一の樹脂中に混合されなくてもよく、青色蛍光体と緑色蛍光体を含有する樹脂層の上に赤色蛍光体を含有する樹脂層が積層されていてもよい。

また、半導体発光素子11が青色発光素子の場合は、例えば、本実施の形態において使用する希土類元素イオン錯体が赤色に発光すれば、緑色蛍光体との混合物を含む蛍光体樹脂層を、半導体発光素子11上に配置すればよい。

【0119】

本実施の形態が適用される発光装置10は、単独で、又は複数個を組み合わせることにより、例えば、照明ランプ、液晶パネル用等のバックライト、超薄型照明等の種々の照明装置、表示装置として使用することができる。

また、本実施の形態が適用される発光装置10において使用される特定の芳香族環を有するプレnstテッド酸イオンを配位子とする希土類元素イオン錯体、中でも、カルボン酸イオンを配位子とするユーロピウム錯体は、従来のβ-ジケトン配位子とするユーロピウム錯体に比べ、耐光性が高く、その結果、耐久性のある発光装置が得られる。

【実施例】

【0120】

以下に実施例を挙げて、本実施の形態を、より具体的に説明する。尚、本実施の形態は、実施例に限定されるものではない。また、実施例中の部及び%は、特に断らない限り総て重量基準である。

(赤色蛍光体の耐光性試験)

ユーロピウム(Eu)錯体の粉末1部と、ポリビニルブチラルのジクロルメタン溶液(濃度20%)200部とを混合し、この混合溶液をガラススライド上にバーコーターで塗布・乾燥し、膜厚20μmの樹脂層を調製し、この樹脂層について、58℃、湿度50%、光照射2時間の条件下で、耐光試験機(東洋精機(株)製、アトラスCi4000)を用いて耐光性試験を行い、赤色蛍光体の残存率を測定した。数値が大きいほど、耐候性

(32)

が良好である（単位：％）。

【0121】

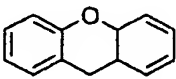
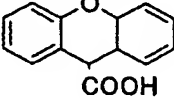
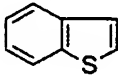
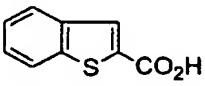
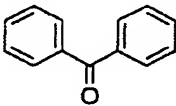
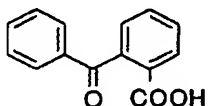
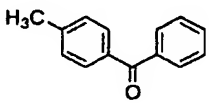
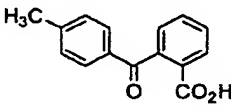
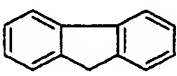
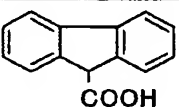
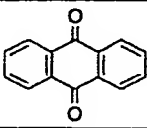
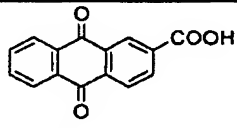
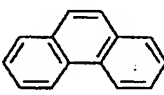
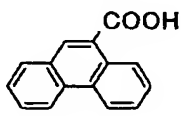
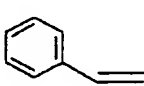
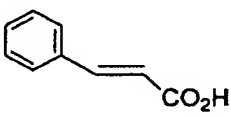
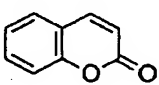
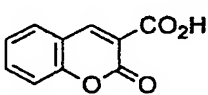
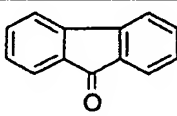
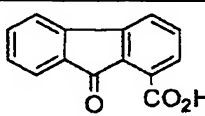
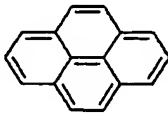
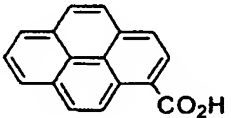
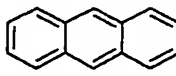
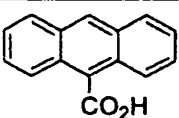
（カルボン酸イオンの母体化合物の三重項エネルギー値）

一般式（1）で表されるカルボン酸イオンの母体化合物（ $R_1 - (X)_n - H$ ）（1～12）の三重項エネルギー値を、前述の文献（「光と化学の事典」第550～605頁（2002）（光と化学の事典編集委員会編、丸善））から求め、表1に示した。

【0122】

(33)

【表1】

	$R_1-(X)_n-H$	三重項 エネルギー (kJ mol^{-1})	$R_1-(X)_n-\text{COOH}$	Eu錯体 発光の有無
1		331		有
2		287		有
3		287		有
4		287		有
5		282		有
6		261		有
7		260		有
8		258		有
9		258		有
10		211		無
11		203		無
12		178		無

【0123】
(実施例1)

(34)

表1に示した1～9のカルボン酸と、補助配位子としてフェナントロリンとを原料としてユーロピウム錯体を合成し、合成した9種類のユーロピウム錯体について、375 nmの紫外光を発光するLEDにより赤色発光の有無を測定した。結果を表1に示す。

【0124】

表1の結果から、1～9のカルボン酸の三重項エネルギーは、ユーロピウムイオンの励起状態エネルギーレベル（約229 kJ/mol）より高く、これらのカルボン酸を用いたユーロピウム錯体は、375 nmの紫外光を発光するLEDにより、いずれも良好な赤色発光が観察された。また、母体化合物及びカルボン酸の三重項エネルギーは、クマリンの場合、クマリンが258 kJ/molであり、クマリンから誘導されるクマリンカルボン酸が255 kJ/molであり、その差は3 kJ/molと小さいものであるから、母体化合物の三重項エネルギー値が目安となることが示される。

【0125】

(比較例1)

表1に示した10～12のカルボン酸と、補助配位子としてフェナントロリンとを原料として実施例1と同様にユーロピウム錯体を合成し、合成した3種類のユーロピウム錯体について、375 nmの紫外光を発光するLEDにより赤色発光の有無を測定し、結果を表1に示した。表1の結果から、10～12のカルボン酸の三重項エネルギーは、ユーロピウムイオンの励起状態エネルギーレベル（約229 kJ/mol）より低く、これらのカルボン酸を用いたユーロピウム錯体は、375 nmの紫外光を発光するLEDにより、いずれも発光しなかった。

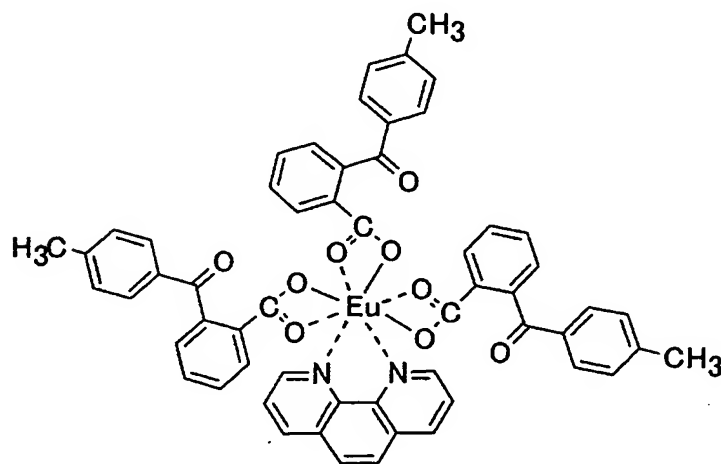
【0126】

(実施例2)

下記に示した構造のユーロピウム（Eu）錯体を用いて耐光性の評価を行った結果、赤色蛍光体の残存率が96%を示し、耐光性が良好であった。

【0127】

【化37】



【0128】

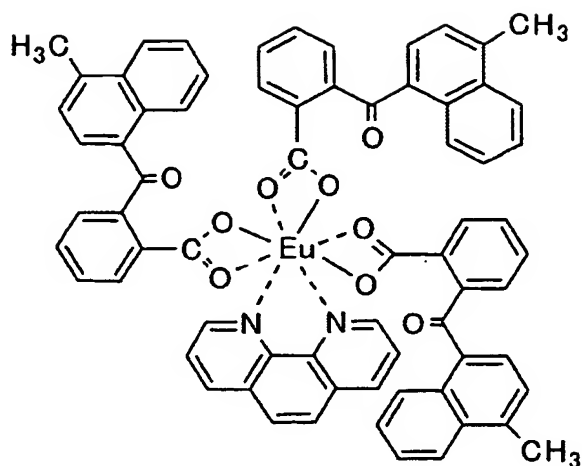
(実施例3)

実施例2において使用したEu錯体の代わりに、下記に示した構造のEu錯体を用いる他は、実施例2と同じ操作を行い耐光性を評価した結果、赤色蛍光体の残存率が90%を示し、耐光性が良好であった。

【0129】

(35)

【化38】



【0130】

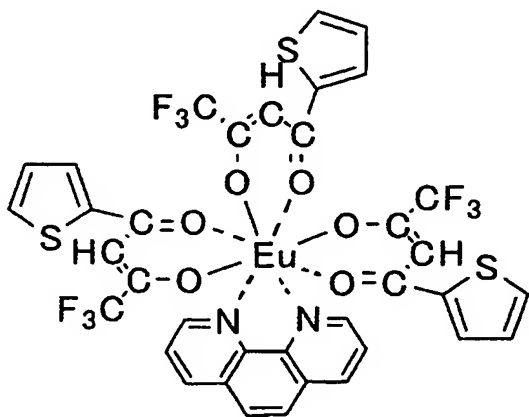
(比較例2)

実施例2において使用したEu錯体の代わりに、下記に示した構造のβ-ジケトン系錯体である、Eu(TTA)

3Phen(式中、TTAは1-(2-テノイル)-4,4,4-トリフルオロ-1,3-ブタンジオネートを表し、Phenは1,10-フェナントロリンを表す)を用いる他は、実施例2と同じ操作を行い耐候性を評価した。その結果、赤色蛍光体の残存率が約10%を示し、耐光性に劣る結果であった。

【0131】

【化39】



【0132】

(比較例3)

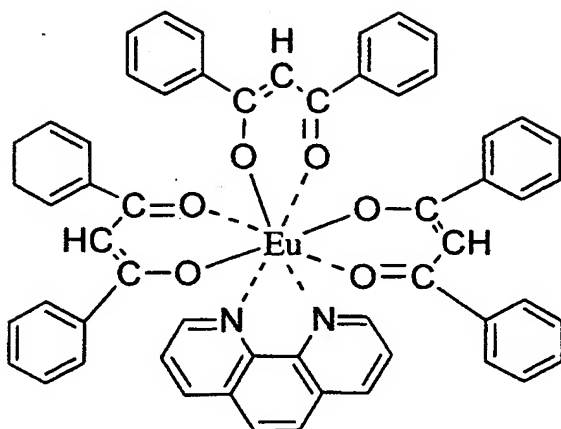
実施例2において使用したEu錯体の代わりに、下記に示した構造のβ-ジケトン系錯体である、Eu(DBM)

3Phen(式中、DBMはジベンゾイルメタンを表す)を用いる他は、実施例2と同じ操作を行い耐候性を評価した。その結果、赤色蛍光体の残存率が約18%を示した。これらの結果から、カルボン酸系の錯体はジケトン系錯体に比べ、耐光性は大幅に優れていることが分かる。

【0133】

(36)

【化40】



【0134】

(実施例4)

実施例2において使用したEu錯体の粉末を、直径10mm、深さ2mmの金属セルに詰め、発光スペクトル強度を測定した。比較のために、無機赤色蛍光体 $Y_2O_2S:Eu$ の粉末を同じように測定した。375nmの光励起における発光スペクトルのピーク波長の発光強度を比較したところ、実施例2において使用したEu錯体は、無機赤色蛍光体の $Y_2O_2S:Eu$ の粉末に比べ、約1.6倍の発光スペクトル強度を観測した。

【0135】

(実施例5)

実施例3において使用したEu錯体に代える他は、実施例4と同じ操作を行い、395nmの光励起における発光スペクトルのピーク波長の発光強度を比較したところ、実施例3において使用したEu錯体は、無機赤色蛍光体のY

$2O_2S:Eu$ の粉末に比べ、約1.5倍の発光スペクトル強度を観測した。

【0136】

(実施例6)

実施例2において使用したEu錯体と青色蛍光体 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl:Eu$ と緑色蛍光体 $ZnS:Cu, Au, Al$ とを、重量比で22:15:63の割合で混合し、これをポリビニルアルコール水溶液中に分散した分散液をスライドガラス上に塗布乾燥し蛍光体層を作製した。この蛍光体層にピーク波長が375nmのLED(日亜化学工業株式会社製、品名NSHU550)の紫外光を照射し昼白色5000K色度座標(x, y=(0.345, 0.354)の白色光を得た。

【0137】

(実施例7)

(Eu(AQ2CA)₃Phenの合成)

0.76g(3.0mmol)のアントラキノン-2-カルボン酸(以下、AQ2CAという)、0.20g(1.0mmol)の1,10-フェナントロリン1水和物、および0.32g(3.0mmol)の2,2'-イミノジエタノールを、エタノール/水=100/3(体積割合)の混合溶媒100mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.37g(1mmol)の塩化ユーロピウム(III)6水和物をエタノール20mlへ溶解させた溶液を、還流下にて2時間かけて滴下し、さらに1時間還流を続けた。その後、60℃にて1時間、更に、40℃にて1時間保持した後、室温まで放冷した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた淡黄色粉末を、80℃にて真空乾燥し、その後、160℃にて1時間熱処理を行い、Eu(AQ2CA)₃Phenを得た。

このEu(AQ2CA)₃Phenの405nm励起での発光スペクトルを確認したところ、無機蛍光体 $La_2O_3S:Eu$ (化成オプトニクス社製KX-681)と比較して

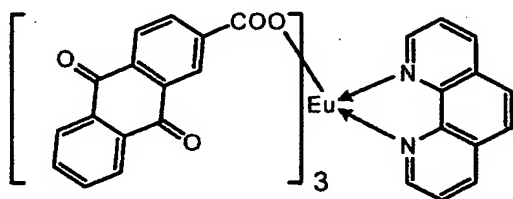
$2S:Eu$ (化成オプトニクス社製KX-681)と比較して

(37)

、発光スペクトルの面積比で2.3倍、発光スペクトルのピーク波長の発光強度比で2.0倍の発光強度が得られた。尚、本実施の形態における発光スペクトルの面積とは、500nm～600nmの波長範囲内で観測される発光スペクトルの積分強度のことをさす。また、発光励起スペクトルを測定したところ、420nmより長波長の光でもほぼ同じ強度で発光し、無機蛍光体 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ に比べ、励起波長が大幅に長波長側にシフトしていた。

【0138】

【化41】

Eu(AQ2CA)₃Phen

【0139】

(実施例8)

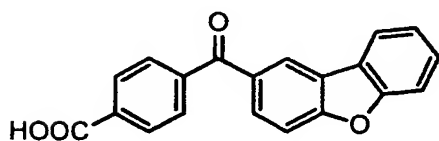
(Eu(p-DBFBA)₃Phenの合成)

0.32g (1.0mmol) の下記構造で示されるp-DBFBA、0.07g (0.33mmol) の1,10-フェナントロリン1水和物、および0.11g (1.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、テトラヒドロフラン/アセトニトリル=2/3 (体積割合) の混合溶媒60mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.12g (0.33mmol) の塩化ユーロピウム(III)6水和物をエタノール/アセトニトリル=1/3 (体積割合) の混合溶媒20mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下した。その後、60℃にて1時間、更に、50℃にて1時間保持した後、室温にて約15時間放置した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた白色粉末を、80℃にて真空乾燥し、その後、160℃にて1時間熱処理を行い、Eu(p-DBFBA)₃Phenを得た。

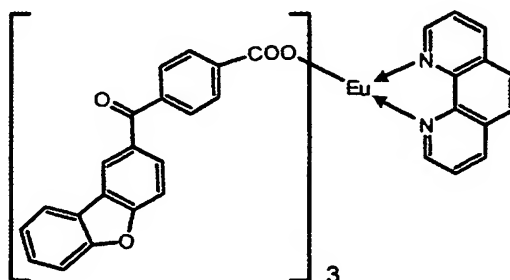
このEu(p-DBFBA)₃Phenの405nm励起での発光スペクトルを確認したところ、無機蛍光体 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (化成オプトニクス社製KX-681)と比較して、発光スペクトルの面積比で2.2倍、発光スペクトルのピーク波長の発光強度比で2.0倍の発光強度が得られた。また、発光励起スペクトルを測定したところ、無機蛍光体 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ に比べ、励起波長が大幅に長波長側にシフトしていた。

【0140】

【化42】



p-DBFBA

Eu(p-DBFBA)₃Phen

【0141】

(38)

(実施例9)

(Eu(p-DBTBA)₃Phenの合成)

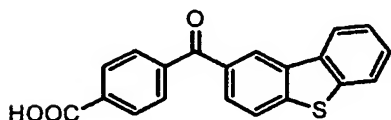
0.33g (1.0mmol) の下記構造で示されるp-DBTBA、0.07g (0.33mmol) の1,10-フェナントロリン水和物、および0.11g (1.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、テトラヒドロフラン/アセトニトリル=1/4 (体積割合) の混合溶媒60mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.12g (0.33mmol) の塩化ユーロピウム(III) 6水和物をエタノール/テトラヒドロフラン=1/2 (体積割合) の混合溶媒15mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下し、その後、60℃、40℃、25℃、0℃にて、それぞれ1時間ずつ保持した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた淡黄色粉体を、100℃にて真空乾燥し、Eu(p-DBTBA)₃Phenを得た。

このEu(p-DBTBA)₃Phenの405nm励起での発光スペクトルを確認したところ、無機蛍光体La

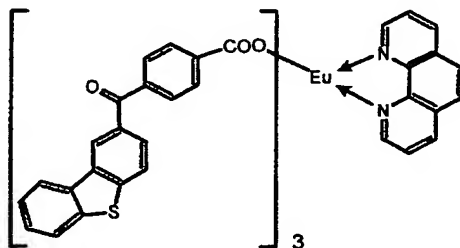
2O₂S:Eu (化成オプトニクス社製KX-681)と比較して発光スペクトルの面積比で3.2倍、発光スペクトルのピーク波長の発光強度比で2.4倍の発光強度が得られた。また、発光励起スペクトルを測定したところ、無機蛍光体La2O₂S:Euに比べ、励起波長が大幅に長波長側にシフトしていた。

【0142】

【化43】



p-DBTBA

Eu(p-DBTBA)₃Phen

【0143】

(実施例10)

(Eu(o-DBTBA)₃(TPPO)₂の合成)

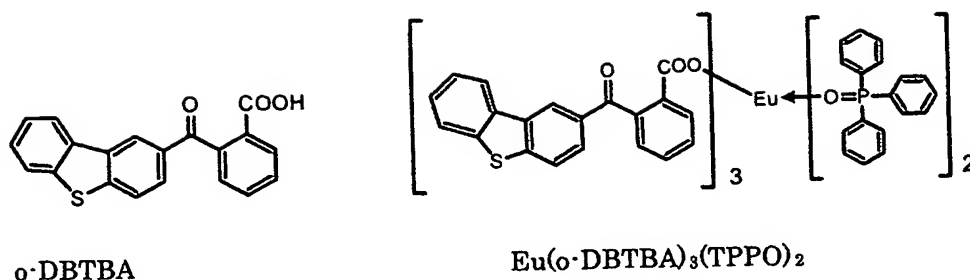
0.33g (1.0mmol) の下記構造で示されるo-DBTBA、0.19g (0.67mmol) のトリフェニルホスフィンオキシド (以下、TPPOという)、および0.11g (1.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、エタノール40mlに溶解した。この溶液へ、0.12g (0.33mmol) の塩化ユーロピウム(III) 6水和物をエタノール10mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下した。その後、40℃にて2時間保持した後、室温まで放冷し、室温にて約15時間放置した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた淡黄色粉体を、100℃にて真空乾燥し、Eu(o-DBTBA)₃(TPPO)₂を得た。

このEu(o-DBTBA)₃(TPPO)₂に、ピーク波長400nmのLEDの光を照射したところ、赤色発光を確認した。

【0144】

(39)

【化44】



【0145】

(実施例11)

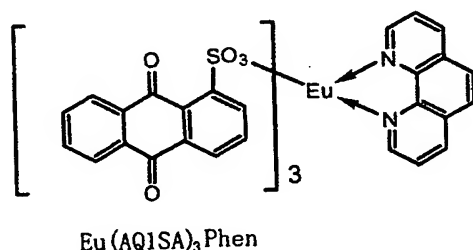
(Eu(AQ1SA)₃Phenの合成)

0.93g (3.0mmol) のアントラキノーン-1-スルホン酸ナトリウム及び、0.20g (1.0mmol) のPhenを、エタノール/水=1/2 (体積割合) の混合溶媒80mlに加温下 (約60℃) で溶解した。この溶液へ、0.37g (1.0mmol) の塩化ユーロビウム (III) 6水和物をエタノール20mlへ溶解させた溶液を60℃にて1時間かけて滴下し、1時間還流後、室温まで放冷した。生成した沈殿を吸引ろ過し、水で洗浄した。得られた黄色粉末を、100℃にて真空乾燥し、160℃にて1時間熱処理を行い、Eu(AQ1SA)₃Phenを得た。なお、AQ1SAは、アントラキノーン-1-スルホン酸を表す。

このEu(AQ1SA)₃Phenに、ピーク波長400nmのLEDの光を照射したところ、赤色発光を確認した。

【0146】

【化45】



【0147】

(実施例12)

(Eu(o-DBTBSA)₃Phenの合成)

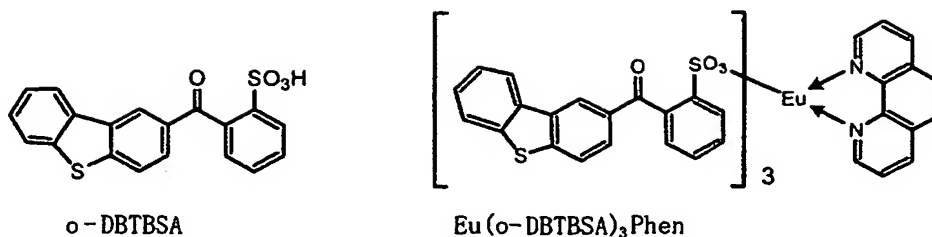
0.51g (1.5mmol) の下記構造で示されるo-DBTBSA、0.10g (0.5mmol) の1,10-フェナントロリン1水和物および0.16g (1.5mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、テトラヒドロフラン/エタノール=9/1 (体積割合) の混合溶媒80mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.17g (0.50mmol) の塩化ユーロビウム (III) 6水和物をエタノール/テトラヒドロフラン=3/1 (体積割合) の混合溶媒15mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下した後、室温まで放冷した。この溶液にエタノール80mlをゆっくり添加して生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた黄褐色粉末を、100℃にて真空乾燥し、その後160℃にて1時間熱処理を行い、Eu(o-DBTBSA)₃Phenを得た。

このEu(o-DBTBSA)₃Phenに、ピーク波長400nmのLEDの光を照射したところ、赤色発光を確認した。

【0148】

(40)

【化46】



【0149】

(実施例13)

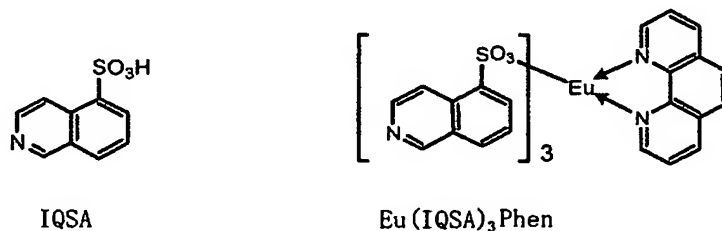
(Eu(IQSA)₃Phenの合成)

0.63g (3.0mmol) のイソキノリン-5-スルホン酸 (以下、IQSAという)、0.20g (1.0mmol) の1,10-フェナントロリン1水和物、および0.32g (3.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、エタノール50mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.37g (1.0mmol) の塩化ユーロピウム(III)6水和物をエタノール20mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下し、更に1時間還流した後、室温まで放冷した。生成した沈殿物を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた白色粉体を、100℃にて真空乾燥し、その後160℃にて1時間熱処理を行い、Eu(IQSA)₃Phenを得た。

このEu(IQSA)₃Phenに、ピーク波長375nmのLEDの光を照射したところ、赤色発光を確認した。

【0150】

【化47】



【0151】

(実施例14)

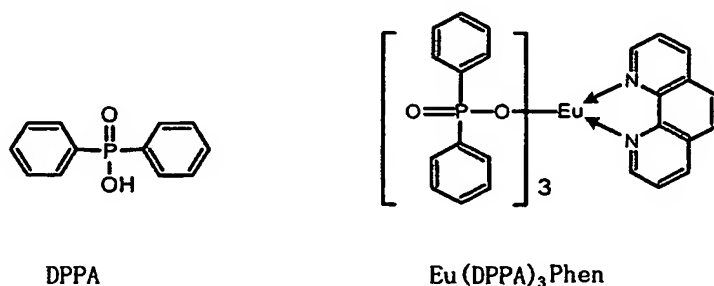
(Eu(DPPA)₃Phenの合成)

IQSAを、下記構造で示されるジフェニルホスフィン酸(DPPA)3.0mmolに変えたこと以外は実施例13と同様にして、Eu(DPPA)₃Phenを得た。

このEu(DPPA)₃Phenに、ピーク波長400nmのLEDの光を照射したところ、赤色発光を確認した。

【0152】

【化48】



(41)

【0153】

(実施例15)

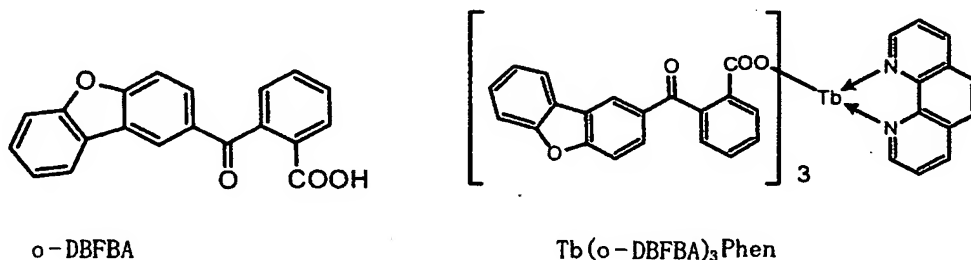
(Tb(o-DBFBA)₃Phenの合成)

0.95g (3.0mmol) の下記構造で示されるo-DBFBA、0.20g (1.0mmol) の1,10-フェナントロリン1水和物、および0.32g (3.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、エタノール50mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.37g (1.0mmol) の塩化テルビウム(III)6水和物をエタノール20mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下した後、室温まで放冷し、室温にて約15時間放置した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた白色粉体を、80℃にて真空乾燥し、その後、160℃にて1時間熱処理を行い、Tb(o-DBFBA)₃Phenを得た。

このTb(o-DBFBA)₃Phenに、ピーク波長375nmのLEDの光を照射したところ、緑色発光を確認した。

【0154】

【化49】



【0155】

(実施例16)

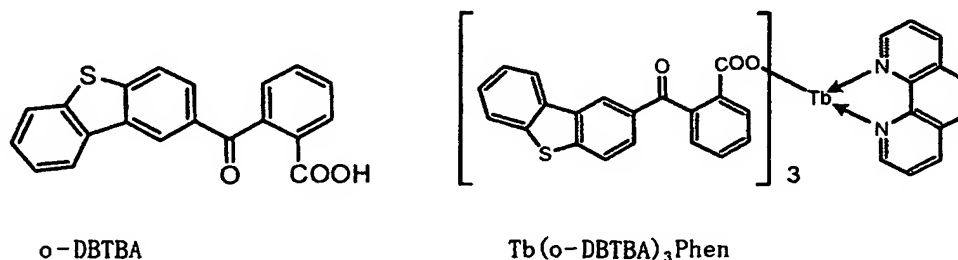
(Tb(o-DBTBA)₃Phenの合成)

0.99g (3.0mmol) の下記構造で示されるo-DBTBA、0.20g (1.0mmol) の1,10-フェナントロリン1水和物、および0.32g (3.0mmol) の2,2'-イミノジエタノールを、エタノール50mlに還流下で溶解した。この溶液へ、0.37g (1.0mmol) の塩化テルビウム(III)6水和物をエタノール20mlへ溶解させた溶液を、還流下にて1時間かけて滴下し、室温まで放冷した。生成した沈殿を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。得られた白色粉体をTHF溶液より再結晶し、80℃にて真空乾燥を行いTb(o-DBTBA)₃Phenを得た。

このTb(o-DBTBA)₃Phenに、ピーク波長375nmのLEDの光を照射したところ、緑色発光を確認した。

【0156】

【化50】



【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】 本実施の形態における発光装置を説明するための図である。

【図2】 赤色蛍光体用Eu錯体の発光機構を説明するための図である。

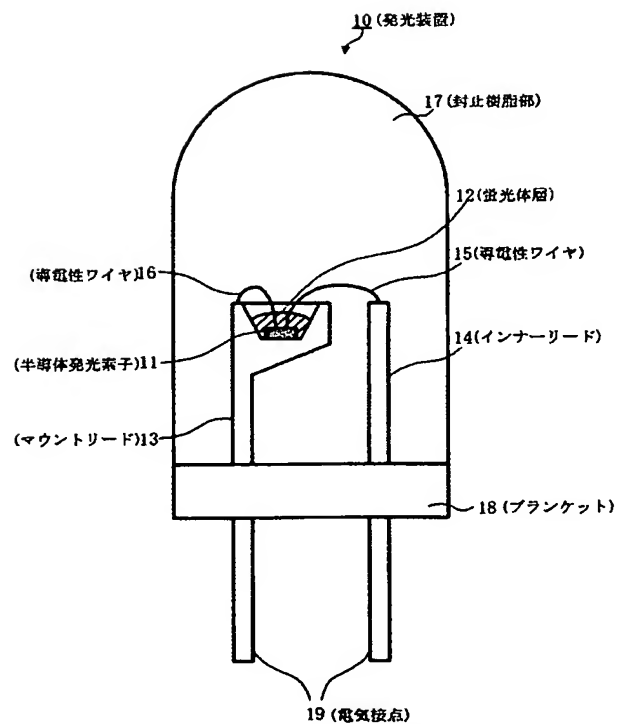
(42)

【発明の詳細な説明その他】 【符号の説明】

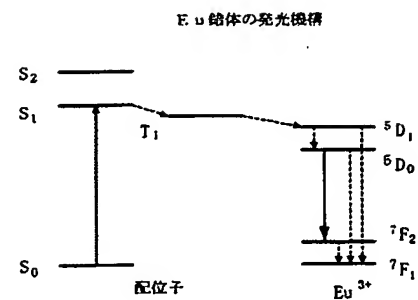
【0158】

10…発光装置、11…半導体発光素子、12…蛍光体層、13…マウントリード、14…インナーリード、15…導電性ワイヤ、16…導電性ワイヤ、17…封止樹脂部、18…ブラケット、19…電気接点

【図1】



【図2】



(43)

フロントページの続き

(72) 発明者 清水 完二

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72) 発明者 庄田 孝行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72) 発明者 吉野 正彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 4H001 CA01 CA05

5F041 AA14

【要約の続き】

【選択図】なし